

**RUSTPREVENTIVE TREATMENT OF METAL**

**Patent number:** JP56062971  
**Publication date:** 1981-05-29  
**Inventor:** TANIGAWA KEIICHI; KOO TATSUROU; OOTSUKA SUSUMU; MANABE ISAO; INUBUSHI AKIYOSHI; FUKUMURA KAZUNORI  
**Applicant:** NIPPON STEEL CORP; OTSUKA KAGAKU YAKUHIN  
**Classification:**  
- **international:** C23F11/10; C23F11/10; (IPC1-7): C23F11/12; C23F11/14  
- **european:** C23F11/10  
**Application number:** JP19790136873 19791023  
**Priority number(s):** JP19790136873 19791023

[Report a data error here](#)

**Abstract of JP56062971**

PURPOSE: To form rust-preventive coating having very good rust-preventive performance, by preparing a mixed aqueous soln. contg. a pyrazole derivative and aliphatic dicarboxylic acid, and by painting the soln. on the surface of metal. CONSTITUTION: An aqueous soln. of one or more members among pyrazole derivatives shown by formula (e.g. 3,5-dimethyl purazole) is mixed with an aqueous soln. of aliphatic dicarboxylic acid (e.g. suberic acid). Said mixed aqueous soln. is neutralized with aqueous ammonia to 7-9pH, and is painted on the surface of metal to form rust-preventive coating. Said mixed aqueous soln. may contain an aqueous polymeric compound or surfactant, in addition a soln. made by adding said mixed aqueous soln. to an emulsion i.e. a mixture of cutting oil etc. with water may be used. The rust-preventive coating hereby obtd. exhibits excellent rust-preventive performance in water, air, and in high temp. and high humidity atmosphere as well.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑰ 公開特許公報 (A)

昭56—62971

⑯ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 23 F 11/14  
11/12

識別記号

府内整理番号  
6411—4K  
6411—4K

⑯ 公開 昭和56年(1981)5月29日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

④ 金属の防錆処理方法

② 特 願 昭54—136873

② 出 願 昭54(1979)10月23日

② 発明者 谷川啓一  
横浜市港南区日野町3443番地の  
52

② 発明者 小尾達郎  
東京都豊島区駒込3丁目15番29  
号

② 発明者 大塚進  
横浜市戸塚区上郷町1747番地の  
100

② 発明者 真鍋勲

徳島市川内町加賀須野463番地  
大塚化学薬品株式会社徳島工場  
内

② 発明者 大伏昭嘉

徳島市川内町加賀須野463番地  
大塚化学薬品株式会社徳島工場  
内

② 出願人 新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6  
番3号

② 代理人 弁理士 秋沢政光 外2名

最終頁に続く

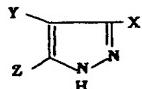
明細書

1. 発明の名称

金属の防錆処理方法

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



(式中 X, Y, Z は水素原子、水酸基、アルキル基、アミノ基、ニトロ基を示す)

で示されるピラゾール誘導体の1種あるいは2種以上を主成分とする水溶液に脂肪族ジカルボン酸を添加した後、もしくはエマルジョン液により金属を処理することを特徴とする金属の防錆処理方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は熱延鋼板、冷延鋼板、亜鉛メッキ鋼板、ブリキ等の防錆処理に関するものである。

従来から一般に鋼板の表面には防錆のための表

面処理が行なわれている。この表面処理は、熱延鋼板、冷延鋼板等においては赤銅発生を防止するために行なわれるものである。

また亜鉛メッキ鋼板の場合にはそれぞれの用途に応じて加工使用される迄の間の白錆防止のために行なわれるものである。

そしてブリキの場合には表面に錆酸化膜が存在するために発生する黄変、催化黒変の防止や錆膜の密着性、はんだ性等の性能の低下を防止するためである。

しかしながら、これら從来行なわれている防錆方法は、いずれも次に述べるような難点があつた。

1) 热延鋼板、冷延鋼板及び亜鉛メッキ鋼板などの多くは防錆油を塗布しており、これにより油のべとつきは勿論のこと最大の欠点は鋼板の使用時に脱脂工程を必要とし、かつその脱脂液の廃液処理を伴なう。また油を塗布したまま溶接加工等を行なうと電極が汚れ、発煙が著しく作業上も好ましくない。

2) 亜鉛メッキ鋼板やブリキの多くは美観、防

食その他の目的のため、塗装ライニング等の表面処理が施されるが、その前処理には煩雑なクロム酸による電解処理あるいは浸漬処理等を行なわなければならない。

本発明はこのような従来法の難点を解決し、しかも次工程において、何等の処理をも必要とすることなく確めて良好な防錆効果を發揮することができるようとしたものである。

すでに公知の水溶性防錆剤として、冷延鋼板や亜鉛メッキ鋼板には例えば亜硝酸ナトリウム、硼酸ナトリウム、芳香族カルボン酸、イミダゾール類、アミン類、界面活性剤等を単独もしくはこれらを組合せて使用されているが、いずれも主に水中や大気中での防錆効果であつて、水が付着した状態で鋼板どうしが接し高溫多湿空気で曝露された場合の防錆力に劣つている。特に異種金属どうし、即ち片面のみ亜鉛メッキされた鋼板がお互いに接している場合には従来の防錆剤ではその効果が劣つている。

冷延鋼板に効果のある防錆剤であれば亜鉛メ

ッキ面に強く、亜鉛メフキ面に効果的なものは冷延鋼板面に劣る。特に水が付着した状態で両面が接し、高溫、多湿空気で曝露された場合には従来の防錆方法では効果が得られにくく、冷延鋼板面に赤錆が、亜鉛メフキ面に白錆が発生する。

すでに特公昭44- 2556号、特公昭44- 111531号でピラゾール化合物の防錆性について明らかにしており、さらにピラゾール誘導体に活性性防錆剤（例えばジシクロヘキシルアンモニウムナイトライトやジイソプロピルアンモニウムナイトライトなどの有機亜硝酸塩）を添加した水溶性防錆剤について特公昭44- 33132がある。これらはいずれも熱延鋼板或いは冷延鋼板等に関するものである。

更に本出願人らはアリキ、亜鉛鉄板の表面処理方法について特開昭44- 7732でピラゾールの有効性を明らかにした。

上記のピラゾール誘導体の1種または2種以上を含む水溶液或いはピラゾール誘導体の1種または2種以上と、ジシクロヘキシルアンモニウムナイトライトや、ジイソプロピルアンモニウムナイトライトな

どの有機亜硝酸塩を含む水溶液などによる鋼板の表面処理効果はそれなりに評価されている。

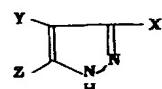
しかし上記方法で表面処理した金属どうし成いは、異種金属どうしが接している場合、即ち片面亜鉛メフキ鋼板では亜鉛面と鉄面が接するわけで、このような状態で両者の間に水が若干でも存在し、高溫多湿空気、例えばJIS Z-0228の湿度等内に横み重ねた場合には防錆効果に劣り、鉄面は赤色錆が、亜鉛面には白錆が発生する。

本発明はピラゾール誘導体と脂肪族ジカルボン酸の混合水溶液を中和剤によつて中性領域に調整し、これを金属表面に塗布し防錆皮膜を形成せしめることを特徴とするものである。

本発明の効果は特定の環境下での防錆効果ではなく、水中、大気中はもちろん、酸霧空気中或いは被処理鋼板どうしが接している間に水滴が存在しての高溫多湿空気中、成いは高速での調質圧延工程において圧延後面で鋼板に調質圧延板が飛びちつたり、圧延板の蒸気が水滴となつて付着する等の種々の環境下で金属に対し防錆効果に優れ

るものである。

本発明は一般式



（式中X、Y、Zは水素原子、水酸基、アルキル基、アミノ基、ニトロ基を示す）

にて示されるピラゾール誘導体例えは3-メチルピラゾール（X、Z=OH<sub>2</sub>、Y=H）、3-メチル-3-ヒドロキシピラゾール（X=OH<sub>2</sub>、Y=H、Z=OH）、4-アミノピラゾール（X、Z=H、Y=NH<sub>2</sub>）の1種または2種以上を主成分とし、これに脂肪族ジカルボン酸、例えはスペリシン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブタシル酸等の1種または2種以上を同時に含む混合水溶液を、アンモニア水、ヒドラジン、成いはモノエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類によつて中和し、pH 7~9の領域にて金属に使用する。これに水溶性高分子化合物

成いは界面活性剤を加えて使用することもできる。更にこれら水溶液をエマルジョン即ち切削油、研削油、圧延油の水混合液に加えた溶液を金属表面に塗布し、防錆皮膜を形成せしめることによっても目的を達することが出来る。

この場合の溶液中に含有する前記一般式のピラゾール誘導体の濃度は0.05～5%（重量%以下同じ）の範囲で、そしてこれに添加する脂肪族ジカルボン酸は0.05～5%の範囲で用いられるが、防錆性及び経済性的面から主成分のピラゾール誘導体と添加剤の脂肪族ジカルボン酸の濃度はいずれも0.1～2%の範囲が特に好ましい。更に界面活性剤を添加する場合には0.01～0.5%が、また高分子化合物を添加する場合には0.01～2%の範囲が処理皮膜の耐食性或いは均一性の点から好ましく防錆性の向上に寄与するものである。

本発明による処理金属面に直接鍍金或いは直接メキシを施すことが可能で正常な性能が得られることも特徴の一つである。

寒施例 /

及び3.5-ジメチルピラゾール0.1%をアセライン酸0.3%、ブラシル酸0.6%を加えた水溶液に中和剤としてトリエタノールアミンを加えてpH8に調整したものを処理液とし、表面清浄化した片面亜鉛メッシュ鋼板に連続的にスプレーして直ちにゴムロールにて吸引し、ドライヤーで乾燥する。

实施例 4

3-メチル-3-ヒドロキシピラゾール/4-ヒドロキシピラゾールの水溶液に中和剤としてモノエタノールアミンを加えてpH7に調整したものを処理液とし、表面清浄化したプリキ(キニッカ)に連続的にスプレーし、直ちにガムロールで絞り、ドライヤーで乾燥する。この表面処理を施したプリキに塗料を塗布し、所定の乾燥条件で乾燥する。

3-メチル-5-ヒドロキシピラゾール/セビ  
 3,5-ジメチルピラゾール0.05%にアゼライン  
 酸0.6%を加えた水溶液に非イオン界面活性剤  
 (ポリオキシエチレンアルキルエーテル) 0.01  
 %を添加した。それに中和剤としてモノエタノー  
 ルアミンを加えてpH8に調整したものを処理液と  
 し、表面清浄化した冷延鋼板に連続的にスプレー  
 し直ちにブロードにて破りドライヤーで乾燥す  
 る。

## 实施例 2

3-メチル-3-ヒドロキシピラゾール 0.8%  
及び 3,5-ジメチルピラゾール 0.04% にアセタイン酸 0.6%，セバシン酸 0.3% を加えた水溶液  
に中和剤としてモノエタノールアミンを加えて  
pH 7 に調整したものを処理液とし、表面清浄化  
した片面亜鉛メッシュ鋼板に連続的にスプレーして  
直ちにゴムロールにて絞り、ドライヤーで乾燥す  
る。

寒梅例 3

### 3-メチル-3-ヒドロキシピラゾール 0.8 g

表中  
・温湯浴 (50℃, 2% NaOH) 格納試験7日  
10×10cm 試験片10枚を小型万力でしめつけ  
て試験に供した。

評価; ○……変化なし、○……錆の変色、△…  
…錆がみとめられる。×……10%程度の  
発錆、××……30%程度の発錆、  
×××……60%以上の発錆

第2表 耐食性及び塗装性

塗装ブリキ(サニタ)	鉄溶出量 / mg	加工耐錆性
本発明法により処理したブリキ	0.09	10
クロム酸処理ブリキ	0.14	7
無処理ブリキ	0.20	5

※ 上記の本発明の方法による処理鋼板と比較例の耐食性試験結果およびスポット溶接機を用いて発錆と電極汚れについて評価した結果を示した。

また、実施例6により処理したブリキと比較例

特開昭56-62971(4)

にあげたブリキの塗装後の耐食性および塗装性を  
第2表に示す。

表中  
①: 塗料……エボキシフエノール系

鉄溶出量 / mg N = 0.8 + 1.5 モルエン酸水  
浴槽中へ4日間浸漬後の腐食減量  
(×10<sup>-2</sup> mg/cm<sup>2</sup>)

②: 塗料……フエノール系

評価 10点(優)~0点(不可)

このように本発明方法によれば、防錆効果を充分に發揮するのみならず、次工程に先立つて防錆剤の除去作業を全く必要とせず、直ちに塗装その他の必要な処理を行なうことができる。作業性を高めることができる。

また従来のクロム酸処理の場合には、最近その処理についての毒性が問題とされているが、本発明の場合にはこのような毒性は極めて少ない。更に溶接等の加工に際しても発錆による環境汚染や電極の汚れによる作業の低下を来たすこともない等、従来の表面処理方法に比して確かに優れた効果をもつものである。

## 第1頁の続き

⑦発明者 福村和則

徳島市川内町加賀須野463番地  
大塚化学薬品株式会社徳島工場  
内

⑦出願人 大塚化学薬品株式会社  
大阪市東区豊後町10番地